

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

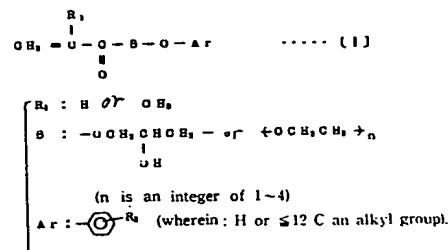
THIS PAGE BLANK (USPTO)

(54) LIQUID PHOTOSENSITIVE RESINOUS COMPOSITION

(11) 62-204252 (A) (43) 8.9.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-46768 (22) 4.3.1986
 (71) MITSUBISHI RAYON CO LTD (72) ISAO SASAKI(2)
 (51) Int. Cl.³ G03C1/68, C08F2/48, C08F299/02, G03C1/71, H05K3/28

PURPOSE: To obtain the titled composition having an excellent electrical insulating property under a high humidity condition and suitable for a good solder resist having an alkaline developing property by incorporating a specific compd. contg. a carboxy modified substance in a prescribed weight ratio to the titled composition.

CONSTITUTION: The titled composition contains 10~50 wt.% of polyfunctional epoxy acrylate and/or epoxy acrylate which contains carboxy modified substance and has 4~150 acid value, and ≤ 5000 number average molecular weight, and 5~55wt.% acrylic and/or methacrylic monofunctional monomer. Especially, the monofunctional monomer contains ≥ 50 wt.% the compd. shown by formula I. Thus, the titled composition having the excellent alkaline development and the excellent electrical insulating property under the high humidity after curing is obtd.

**(54) LIQUID PHOTOSENSITIVE RESINOUS COMPOSITION**

(11) 62-204253 (A) (43) 8.9.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-47889 (22) 5.3.1986
 (71) MITSUBISHI RAYON CO LTD (72) ISAO SASAKI(2)
 (51) Int. Cl.³ G03C1/68, C08G59/18, C08G59/34

PURPOSE: To obtain the titled composition having an excellent electrical insulating property under a high humidity condition and suitable for a good solder resist having an alkaline developing property by incorporating a specific compd. contg. a carboxy modified substance in a prescribed weight ratio to the titled composition.

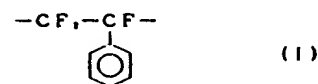
CONSTITUTION: The titled composition contains 10~55 wt.% of polyfunctional epoxy acrylate and/or epoxy acrylate which contains carboxy modified substance and has 4~150 acid value, and ≤ 5000 number average molecular weight, and 10~55 wt.% acrylic and/or methacrylic cross linkage forming monomer and/or its oligomer except epoxy acrylate and epoxy methacrylate. Especially, the cross linkage forming monomer and/or its oligomer contains an ester binding which does not take part in acrylate and/or methacrylate, and has 200~800 mean mol.wt. and has 100~250 mol.wt. per one of a polymerizable double bond. Thus, the titled composition having the excellent alkaline developing property and the excellent insulating property under the high humidity condition after curing is obtd.

(54) RESIST MATERIAL

(11) 62-204254 (A) (43) 8.9.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-47852 (22) 5.3.1986
 (71) DAIKIN IND LTD (72) SHINJI TAMARU(2)
 (51) Int. Cl.³ G03C1/71, C08F14/18, G03F7/10, H01L21/30

PURPOSE: To balance a resist material between sensitivity and resolution and to provide high dry etching resistance by using a polymer having specified structural units.

CONSTITUTION: This resist material is made of a polymer having structural units of a monomer represented by formula I. The polymer may be a homopolymer consisting of structural units of the monomer represented by the formula I or a copolymer having such structural units and structural units of other copolymerizable monomer. When the polymer is synthesized, the polymn. reaction system and conditions can be arbitrarily selected and bulk polymn., soln. polymn., suspension polymn. or emulsion polymn. may be adopted. The resist material made of the polymer maintains high resolution without reducing the mol. wt. and has high sensitivity and superior wear resistance. It is balanced between sensitivity and resolution and also has high dry etching resistance.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-204252

(43)Date of publication of application : 08.09.1987

(51)Int.Cl. G03C 1/68
 C08F 2/48
 C08F299/02
 C08F299/02
 G03C 1/71
 H05K 3/28

(21)Application number : 61-046768

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 04.03.1986

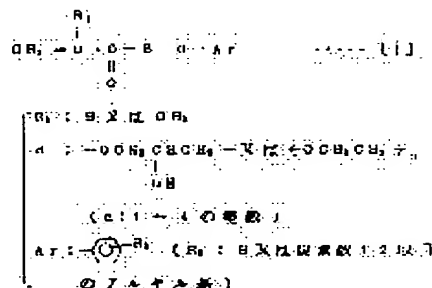
(72)Inventor : SASAKI ISAO
 KUSHI KENJI
 INUKAI KENICHI

(54) LIQUID PHOTOSENSITIVE RESINOUS COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition having an excellent electrical insulating property under a high humidity condition and suitable for a god solder resist having an alkaline developing property by incorporating a specific compd. contg. a carboxy modified substance in a prescribed weight ratio to the titled composition.

CONSTITUTION: The titled composition contains 10W50 wt.% of polyfunctional epoxy acrylate and/or epoxy acrylate which contains carboxy modified substance and has 4W150 acid value, and 5000 number average molecular weight, and 5W55wt.% acrylic and/or methacrylic monofunctional monomer. Especially, the monofunctional monomer contains 50 wt.% the compd. shown by formula I. Thus, the titled composition having the excellent alkaline development and the excellent electrical insulating property under the high humidity after curing is obt'd.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-204252

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)9月8日

G 03 C 1/68
C 08 F 2/48
299/02

3 1 1
MDK
MRV
1 0 3
3 2 2

7267-2H
7102-4J
A-7102-4J

G 03 C 1/71
H 05 K 3/28

7267-2H
D-6736-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 11 頁)

⑭ 発明の名称 液状感光性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭61-46768

⑯ 出 願 昭61(1986)3月4日

⑰ 発 明 者 笹 木 勲 大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
⑱ 発 明 者 串 憲 治 大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
⑲ 発 明 者 犬 飼 健 一 大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
⑳ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
㉑ 代 理 人 弁理士 吉沢 敏夫

明 細 書

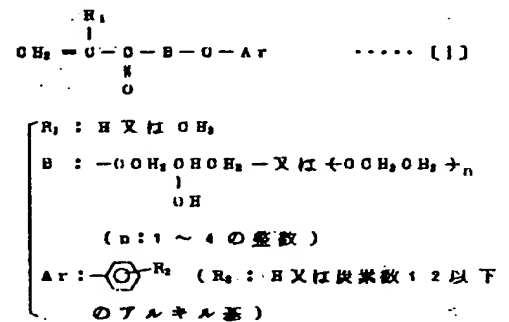
1. 発明の名称

液状感光性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a) カルボキシル酸性物を含む、平均酸価4～150、平均分子量5000以下の多官能エポキシアクリレート及び/又は多官能エポキシメタクリレート10～55重量%、
- (b) エポキシアクリレート及び/又はエポキシメタクリレート以外のアクリル系及び/又はメタクリル系架橋形成性単量体及び/又はオリグマー10～55重量%、
- (c) アクリル系及び/又はメタクリル系単官能性単量体5～55重量%、
- (d) 無機充填剤4～55重量%、及び、
- (e) 光開始剤及び/又は光増感剤0.5～2.0重量%からなり、かつ(a)の多官能性単量体のうち下記一般式〔1〕で示される化合物が50重量%以上含まれている液状感光性樹脂組成物。

(1)



2. 25℃においてブルックフィールド型粘度計(スピンドルφ7、100rpm)で測定した粘度が1000～100000cpsの範囲に含まれる特許請求範囲1の液状感光性樹脂組成物。

3. 発明の詳細を説明

〔産業の利用分野〕

本発明は液状感光性樹脂組成物に関し、特に詳しくは印刷配線板製造用のソルダーレジスト(半田マスク)等を使用しうるパターン形成性液状感光性樹脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

(2)

従来、印刷配線板製造業界において印刷配線板の永久保護被膜として、ソルダーレジスト(半田マスク)が広く用いられている。ソルダーレジストは半田付け時の半田ブリッジの防止及び使用時の導体部の腐食防止と電気絶縁性の保持等を目的として使用されるものである。この使用目的からも明白なようにソルダーレジストは過酷な条件下で使用される為、エンタングレジスト等とは異なり、下記のような性能が要求される。

- (1) 半田浸漬時(240~280℃)における密着性の保持
 - (2) 永久的な密着性の保持
 - (3) 溶剤・薬品等に対する優れた耐性
 - (4) 高湿度条件下での高い電気絶縁性の保持
- これらの要求を満たす為、従来は熱硬化性インクあるいは光硬化性インクをスクリーン印刷することによりソルダーレジストを形成する方法が広く用いられてきた。しかしながら、近年印刷配線の高密度化の進行に伴ない、厚膜でか

(3)

成された凹凸面に対して密着させる為には、特開昭52-52703号公報で提案されているように減圧下での加熱圧着等の特殊な工程を必要とし、さらには、このような工程を用いても完全な密着は保証されない、といつた問題点を有する。一方、特開昭51-15733号公報で提案されているような溶剤揮散タイプのものでは配線の形成された凹凸面に対する密着性は優れているものの、散状の感光性樹脂をコーティングした後、防曇型乾燥機等を用いて溶剤を揮散させる工程が必要であるという問題点を有する。従つて、ソルダーレジスト用感光性樹脂組成物としては、無溶剤液状タイプのものの開発が強く望まれている。

一方、液状感光性樹脂を現像液の揮発によつて分画した場合には、1,1-トリクロロエタン等の有機溶剤を使用するタイプと特アルカリ水溶液を使用するタイプの2が考えられる。しかしながら、有機溶剤を使用するタイプでは作業環境及び廃板の処理等に問題があり、稀ア

(5)

ルカリ水溶液を用いた現像が強く望まれている。〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的とするところは、優れたアルカリ現像性を有し、かつ硬化後における高湿度条件下での電気絶縁性に優れた液状感光性樹脂組成物を提供することにある。

〔問題点を解決する為の手段〕

本発明者らは前記の点に鑑み鋭意検討を進めた結果、

(4)

〔問題点を解決する為の手段〕

本発明者らは前記の点に鑑み鋭意検討を進めた結果、

〔問題点を解決する為の手段〕

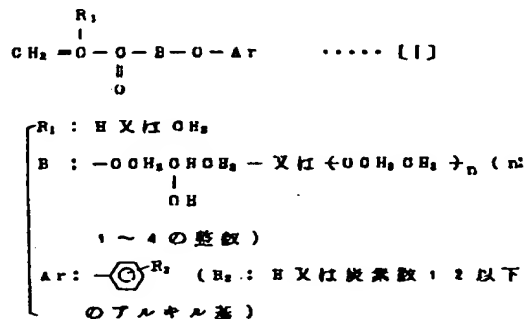
本発明者らは前記の点に鑑み鋭意検討を進めた結果、

- a) カルボキシル酸性物を含む、平均酸価4~150、数平均分子量5000以下の多官能エポキシアクリレート及び/又はエポキシメタクリレート10~55重量%、
- b) エポキシアクリレート及び/又はエポキシメタクリレート以外のアクリル系及び/又はメタクリル系架橋形成性単量体及び/又はオリゴマー10~55重量%、
- c) アクリル系及び/又はメタクリル系単官能性単量体5~55重量%、
- d) 無機充填剤4~55重量%、及び、

(6)

e) 光開始剤及び/又は光増感剤 0.05 ~ 2.0 重量部、

からなり、かつc)の単官能性単量体のうち下記一般式(1)で示される化合物が50重量部以上含まれている液状感光性樹脂組成物が、極めて高性能なパターン形成性液状感光性樹脂組成物となるとの結論に至つた。



次に、本発明の液状感光性樹脂組成物を構成する各成分について説明する。

本発明の液状感光性樹脂組成物は、カルボキシル酸性物を含む平均の酸価 4 ~ 150、数平

(7)

ヤシル酸性物を含む多官能エポキシアクリレート及び/又は多官能エポキシメタクリレートをを用いることにより、これらの問題が解決されることを見出した。すなわち、カルボキシル酸性物を含む多官能エポキシアクリレート及び/又は多官能エポキシメタクリレートは、活性光線による硬化後は、それ自身が架橋構造中に取り込まれるために優れた耐溶剤性を有することができる。さらに、これらは、線状重合体と比較して低分子量であるために、一般に併用される架橋性単量体等とも均一混合が容易であるために、モノマー組成に対する自由度が大きく、電気絶縁性等の優れた性能を得ることができる。

なお、本発明における多官能エポキシアクリレート及び/又は多官能エポキシメタクリレートとは、多官能のエポキシ化合物あるいはエポキシ樹脂、例えば「エプシニアリングプラスチック」(化学工業日報社 昭和58年3月15日発行)に記載されているようなビスフェノールA-エピタロルヒドリン樹脂、エポキシノボ

(8)

均分子量5000以下の多官能エポキシアクリレート及び/又は多官能エポキシメタクリレート10 ~ 55重量部を必須成分として含有する。

従来、フルアルカリ現像タイプの感光性樹脂組成物において、フルアルカリ現像性を付与する手段として、カルボキシル基を有する線状重合体を添加することが広く用いられてきた。しかしながら、ソルダーレジスト用の液状感光性樹脂組成物に対して、カルボキシル基を有する線状重合体を添加すると次の2つの大きな問題が発生する。第1点は、線状重合体は架橋構造をとり得ないために、硬化後の重鎮の耐溶剤性が低下する点である。第2点としては、感光性樹脂組成物を均一溶液とさせるためには、カルボキシル基含有の線状重合体を溶解せしめるような特殊な反応性希釈剤を使用する必要があるが、この反応性希釈剤がソルダーレジストに要求される電気絶縁性を低下させ易い点である。これらの点について、本発明者らは鋭意検討を進めたところ、線状重合体に代つて、特定のカルボ

(9)

ラック樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、異節環型エポキシ樹脂、グリシジルエスナル樹脂等の中に存在するエポキシ基にアクリル酸及び/又はメタクリル酸を付加させた化合物を示す。

又、本発明におけるカルボキシル酸性された多官能エポキシアクリレート及び/又は多官能エポキシメタクリレートとは、上記多官能エポキシアクリレート及び/又は多官能エポキシメタクリレート中に存在するOH基に、無水マレイン酸、無水コハク酸等の二塩基酸無水物を付加させた化合物、あるいは多官能エポキシ化合物又はエポキシ樹脂にアクリル酸及び/又はメタクリル酸とともに二塩基酸を反応せしめて得られる、分子内にカルボキシル基を有する化合物を示す。

このようなカルボキシル酸性された多官能エポキシアクリレート及び/又は多官能エポキシメタクリレートとしては、多くの種類が挙げられるが、その代表例としては、ビスフェノール

(10)

A-エピクロロヒドリン系エポキシ樹脂にアクリル酸を反応させ、さらに無水マレイン酸を付加させた化合物(エポキシ基/アクリル酸/無水マレイン酸=1/1/0.1(モル比))や、エノール/ボラックエポキシ樹脂に、アクリル酸、メタクリル酸、コハク酸を反応させた化合物(エポキシ基/アクリル酸/メタクリル酸/コハク酸=1/0.7/0.1/0.2(モル比))等があげられる。

本発明においては、多官能エポキシアクリレート及び/又は多官能エポキシメタクリレートは、カルボキシル変性された物単独で使用してもよいし、カルボキシル変性されていない物と混合して使用してもよいし、又、前に示す代表例のようにカルボキシル変性された物を合成する際に未変性物も、残留するような条件で合成し、混合物のまま使用してもよい。

しかしながら、カルボキシル変性物を含む多官能エポキシアクリレート及び/又は多官能エポキシメタクリレート全体として平均の酸価が

00

官能エポキシメタクリレートは、組成物全重量に対し、1.0~5.5重量%、好ましくは1.5~5.0重量%使用される。1.0重量%未満の使用量の場合においては、組成物の溶解性及び硬化後の塗膜の金属面への密着性が低下し、反対に5.5重量%を超えて使用した場合においては、高湿度条件下での電気絶縁性が低下する。

本発明の液状感光性樹脂組成物は、前記多官能エポキシアクリレート及び/又は多官能エポキシメタクリレート以外のアクリル系及び/又はメタクリル系架橋形成性単量体及び/又はオリゴマー1.0~5.5重量%を必須成分として含有する。

(b) 該架橋形成性単量体及び/又はオリゴマーは分子中に重合性二重結合を2個以上有しているものであり、前記のエポキシアクリレート及び/又はエポキシメタクリレートを希釈して粘度を調節するとともに、硬化速度の向上及び硬化後の塗膜の耐擦傷性、耐剤性、電気絶縁性の向上といったソルダレジストとして要求され

03

4~150となるようにすることが必要である。平均の酸価が4未満の場合にはアルカリ洗浄性が悪くなり、感光後の未硬化部の液状感光性樹脂組成物を十分に洗浄することができなくなる。一方、平均の酸価が150を超える場合には、硬化後の塗膜の吸湿性が大きくなり、高湿度条件下において高い電気絶縁性を保持することができなくなる。なお、電気絶縁性の面から、平均の酸価のより好ましい範囲は5~100である。

又、本発明におけるカルボキシル変性物を含む多官能エポキシアクリレート及び/又は多官能エポキシメタクリレートは数平均分子量が5,000以下であることが必要である。数平均分子量が5,000を超える場合においては組成物の粘度が高くなりすぎるためにアルカリ現像性が悪化したり、他の単量体オリゴマー類との均一溶解性が悪くなる。さらに組成物の取り扱い性の面から判断すると数平均分子量3,000以下とすることがより好ましい。

さらに本発明におけるカルボキシル変性物を含む多官能エポキシアクリレート及び/又は多

09

る性能を向上させるために使用される。この為、この架橋形成性単量体及び/又はオリゴマーは感光性光線による硬化性及び前記エポキシアクリレート及び/又はエポキシメタクリレートとの共重合性から判断して、アクリル系及び/又はメタクリル系のものを使用することが必要である。

本発明におけるエポキシアクリレート及び/又はエポキシメタクリレート以外の架橋形成性単量体及び/又はオリゴマーとしては、アクリル系及び/又はメタクリル系のものであれば、いずれのものでも使用できるが、代表例としては、1,4ブタンジオールジアクリレート、1,4ブタンジオールジメタクリレート、1,6ヘキサメチレンジリコールジアクリレート、1,6ヘキサメチレンジリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリ

04

ることが必要であるが、残りの部分については他の構造の単官能単量体を使用することができ、ソルダーレジスト用液状感光性樹脂としての要求性能から判断して、一般式〔I〕の化合物を単官能単量体のうち70重量%以上使用することが好ましい。

アクリル系及び/メタクリル系単官能単量体は、液状感光性樹脂組成物に対し、5～55重量%使用されることが必要である。5重量%未満の使用量においては、硬化後の塗膜の柔軟性が不足し、反対に55重量%を超える量を使用した場合においては、硬化後の塗膜の耐溶剤性が低下してくる。柔軟性及び耐溶剤性から判断して、アクリル系及び/又はメタクリル系単官能単量体の好ましい使用量は10～50重量%の範囲内である。

本発明の液状感光性樹脂組成物は、無機充填剤4～35重量%を必須成分として含有する。

この無機充填剤は他の樹脂成分と異なり、液状感光性樹脂組成物中に溶解してはいないが、

09

び/又は光増感剤0.05～20重量%を必須成分として含有する。光開始剤及び/又は光増感剤としては紫外線あるいは可視光等の活性光線によりラジカルを発生せしめ、重合反応を引き起こしうるものであれば、いずれのものでも良い。使用しうる光開始剤及び/又は光増感剤としては、例えば、2-エチルアントラキノン、1,4-ナフトキノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、4,4'-ビスジアルキルアミノベンゾフェノン、ベンジルジメチルチタノール、4'-イソプロピル2-ヒドロキシ2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ2-メチルプロピオフェノン、2-メチル(4-メチルチオ)フェニル2-モルフオリノ-1-プロパン等が代表例としてあげられる。これら光開始剤及び/又は光増感剤は単独で使用することもでき、又、2種以上の組み合わせにより、重合系としても用いうる。光開始剤及び/又は光増感剤は組成物全重量に対して0.05～20重量%添加することが必要

09

均一に分散されており、アルカリ現像液による現像時には、未硬化部分の無機充填剤は樹脂成分とともに洗淨される為、剥離性には悪い影響を与えない。そして、硬化塗膜の強度を向上させるとともに、重合収縮を緩和して基板上への密着力を向上させる。

本発明に使用する無機充填剤としては、各種のものが使用できるが、代表例としては、炭酸カルシウム、タルク、マイカ等が挙げられ、特に、タルク、マイカ等の板状の粒子あるいは針状タルク等の針状のものが、密着性の向上の効果がすぐれている。さらに、これらの無機充填剤は、そのままの形で使用しうるし、又、無機及び/又は有機物で表面処理あるいは表面コーティングした形で使用しうる。

無機充填剤の添加量としては、塗膜の強度、密着性及び剥離性の面から判断して、4～35重量%が必要であり、好ましい添加量範囲は5～30重量%である。

本発明の液状感光性樹脂組成物は光開始剤及

09

であり、硬化速度及び硬化塗膜の物性の点から0.1～1.0重量%の範囲で使用することが好ましい。

又、本発明の液状感光性樹脂組成物には、目的に応じて通常の公知の熱重合防止剤、増粘剤、着色用の顔料又は染料、消泡剤等の各種添加剤を添加することができる。

熱重合防止剤は光硬化させる前の段階において感光性樹脂組成物が熱により硬化することを防止する目的で添加されるものであり、例えば、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、p-ベンゾキノン、ヒ-ブチルカテコール、ピロガロール、ナフチルアミン、フェノチアジン等で代表されるようなものが使用できる。この熱重合防止剤は光硬化性への影響等の点から、好ましくは組成物重量に対し5重量%以下、より好ましくは1重量%以下の範囲内で使用しうる。

増粘剤は液状感光性樹脂組成物の粘度、剥離性及びコーティング等で改良する目的で使用される。増粘剤の具体例としては、例えば、

09

Aerosil 200 (日本アエロジル KK 製) 等のシリカ系のもの、あるいは、Bentone 500 (ナショナルレッドインダストリー KK 製) 等の変性ベントナイト系のもの等があげられる。増粘剤は硬化塗膜の物性等の点から、上限を 20 重量% とした範囲内で使用される。

本発明は液状組成物に関するものであり、常識において、実質的に流動性を有しておればいかなる粘度のものであつてもかまわないが、取り扱い性、特にコーティング特性等の点から、25℃においてブルンタフィールド型粘度計で測定した粘度が 1000~100000 cps であることが好ましく、より好ましくは 2000~80000 cps の粘度範囲である。

本発明の液状感光性樹脂組成物は公知の各種の方法を用いて使用しうる。最も一般的には塗布・露光・アルカリ現像の工程を用いて、硬化塗膜が形成される。

塗布方法としては、公知の各種の方法を用いる。例えば、液状感光性樹脂組成物を、アプ

リケーター (例えばベーカー式アブリケーター、バーコーター等) を用いたり、シルクスクリーンを通して印刷配線基板上に直接塗布する「直接塗布法」、液状感光性樹脂組成物を透明フィルムやシートあるいはアトワークの表面に塗布した後、液状感光性樹脂組成物が印刷配線基板と接するように積層させる「間接塗布法」、プリントサーキット基板表面及び透明フィルムやシートあるいはアトワーク表面の両面に液状感光性樹脂組成物を塗布した後、液状感光性樹脂組成物層同士を重ね合わせる「両面塗布法」等のいずれの方法も用いることができる。

露光方法としては、公知の各種の方法を用いるが、例えば、フォトマスクを通じて、可視光線あるいは紫外線等の活性光線を用いて実施しうる。この場合、液状感光性樹脂層とフォトマスクは直接接していてもよいし、透明フィルムや透明シート等を通じて間接的に接していてもよいし、又、薄い気体の層により、隔てられていてもよい。

24

24

現像についても、アルカリ現像タイプの感光性樹脂組成物の現像法として既に公知である各種の方法を用いることができる。

さらに、硬化塗膜をより完全なものとする目的で、アルカリ現像後に活性光線及び/又は熱により後処理を実施することも可能である。

本発明の液状感光性樹脂組成物の用途としては、単にソルダーレジストとしてだけでなく、凸版印刷用等の他の用途にも広く使用しうる。

以下に実施例を用い本発明をさらに詳しく説明する。尚、実施例、比較例で用いる評価手続は以下の方法による。

① 硬化用塗膜の調整

銅張り積層板 (住友ベークライト KK 製 SLO 4708) を 10 cm × 15 cm に切断した後、研磨・洗浄・水分除去により前処理を行なう。前処理した銅張り積層板上に各種条件で調整した液状感光性樹脂組成物をベーカー式アブリケーターを用い、厚さ 100 μ となるようにコーティングする。その上から厚さ 25 μ のポリエステ

ルフィルムで被覆し硬化用塗膜を得る。(なお、以後、本発明において「硬化用塗膜」とは上記のように作製し、ポリエステルフィルムで被覆した塗膜のことを示す)

② 最適一次露光条件及び現像性の測定

②-1 一次露光

硬化用塗膜上に厚さ 120 μ のネガフィルム STOUTER Resolution Guide #1-T (STOUTER Graphic Arts Equipment Co. 製) をのせ、さらに 3 mm 厚の Pyrex ⑩ 製ガラス板を重ねる。次いで 15 cm 以上より、100 W 高圧水銀灯 (ウシオ電機 KK 製 UH-100) により露光を行なう。露光時間は 10 秒~180 秒の範囲で行なう。又、照射エネルギーの大きさは東京光学機械 KK 製 UVR-365 を使用して測定した。

②-2 現像

一次露光を終了した塗膜より 25 μ のポリエステルフィルムを剥離し、下記条件にてスプレー現像を行なう。

24

24

現像液：1%炭酸ナトリウム水溶液（40℃）

ノズル：KKいけうち製 JUP03（1.5気圧、2.6 L/min）

ノズルからの距離：1.5 cm

時間：30秒

その後、流水による洗浄、空気による水分除去、70℃5分の乾燥を行なう。

②-3 後硬化

現像終了後の塗膜に対し、下記条件で光硬化及び熱処理を行なった後、室温まで放冷する。

(A) 光硬化

5 KW 高圧水銀灯（三菱電機 KK 製 H-500 UVA）

距離 20 cm

通過スピード 0.9 m/分

(B) 熱処理（光硬化の後）

140℃×10分

②-4 最速一次露光エネルギーの測定

(例)

②-2 と同手順で実施

③-3 後硬化

②-3 と同手順で実施

③-4 耐熱性の評価

後硬化終了後の塗膜を基板ごと240℃の半田中に、10秒間浸漬し、取り出し後の状態を観察して評価する。

○・・・変化なし

×・・・ふくれ、はがれ、割れ等がある。

③-5 密着性の評価

後硬化終了後の塗膜について、JIS-B-0202記載「ごばん目試験方法1種」に準拠した方法により密着性を評価する。（ゴパン目の大きさは3mm角）

○・・・欠損部分の面積が全正方面積の10%未満

×・・・欠損部分の面積が全正方面積の10%以上

③-6 耐溶剤性の評価

後硬化終了後の塗膜を基板ごと25℃トリ

(例)

一次露光時間を変えて実施した塗膜を比較し、前記 Resolution Guide のパターンを最もよく再現している塗膜を得るのに必要な照射エネルギーを求める。（単位は mJ/cm²）

②-5 現像性の評価

最速一次露光エネルギーにて現像したサンプル表面を50倍顕微鏡により観察して評価を行なう。

○・・・凹部に未洗浄樹脂成分が残留しない。

×・・・凹部に未洗浄樹脂成分が残留する。

③ 硬化塗膜の物性評価

③-1 一次露光

硬化用塗膜上に厚さ120μm ポリエステルフィルムをのせ、さらに3mm/m厚の Pyrex[®] 製ガラス板をのせる。次いで、1.5cm 上より1000W 高圧水銀灯（ウシオ電機 KK 製 UH-100）により、②-4 で求めた最速露光エネルギーに対応する時間だけ露光を行なう。

③-2 現像

(例)

クロロエタン中に15分浸漬した後、取り出し、塗膜の状態を観察して評価する。

○・・・変化なし

×・・・フクレ、ハガレ、溶解等がある。

③-7 体積抵抗値の測定（電気絶縁性の評価）

後硬化終了後の塗膜を50℃、相対湿度90%の状態に100時間保存した後、東亜電機工業 KK 製、8M-10E 型絶縁計を用い、塗膜の体積抵抗値を測定する。（500V、印加1分後の値）

実施例1

- ・カルボキシ変性エポキシアクリレート（ビスフェノールAタイプ）〔東都化成 KK 製 TOBRAD[®] 5800、平均分子量500、酸価25〕 2809
- ・トリエチレンジリコールジアクリレート 939
- ・ネオペンチルグリコールジアクリレート 939
- ・ジベンタエリスリトールジアクリレート 939
- ・3-ブエノキシ2-ヒドロキシプロピルアクリレート 1409

(例)

- ・タルク〔富士タルクKK製 LMB-200〕 210g
- ・ベンジルジメチルチタノール 50g
- ・無定形シリカ〔日本アエロジルKK製 Aerosil
φ200〕 60g
- ・フタロシアニングリーン 1g

を混合し、3本ロールにより混練りを行ない、液状感光性樹脂組成物 Ex 1 を作製した。前述の方法により評価した結果を表1に示す。

実施例 2

- ・TOHRAD[®] 3600〔酸価25〕 100g
- ・エポキシアクリレート（ビスフェノールタイプ）〔東都化成KK製、TOHRAD[®] 3700 酸価≒0〕
（エポキシアクリレートの平均の酸価≒5） 400g
- ・トリプロピレングリコールジアクリレート 200g
- ・フェノキシエチルアクリレート 170g
- ・マイカ〔KK山口炭母工業所製 A-11〕 100g
- ・ベンジルメチルチタノール 50g
- ・フタロシアニングリーン 1g

を混合し、3本ロールにより混練りを行ない、

04

を混合し、3本ロールにより混練りを行ない、液状感光性樹脂組成物 Ex 3 を作製した。前述の方法により評価した結果を表1に示す。

実施例 4

- ・カルボキシ基性フェノールノボラック型エポキシアクリレート 150g
〔フェノールノボラック型エポキシ樹脂にアクリル酸を反応させた後、無水コハク酸を付加したもの〕
（反応比率 エポキシ基/アクリル酸/無水コハク酸=1/1/0.5（モル比）酸価98、平均分子量1340）
- ・ネオペンチルグリコールジアクリレート 100g
- ・トリエチレングリコールジアクリレート 100g
- ・フェノキシエチルアクリレート 500g
- ・タルク〔富士タルクKK製 LMB-200〕 50g
- ・炭酸カルシウム〔日石工業KK製 ホモカルD〕 50g
- ・ベンジルジメチルチタノール 15g
- ・無定形シリカ〔日本アエロジルKK製 Aerosil
φ200〕 25g

04

液状感光性樹脂組成物 Ex 2 を作製した。前述の方法により評価した結果を表1に示す。

実施例 5

- ・カルボキシ基性フェノールノボラック型エポキシメタクリレート 150g
〔フェノールノボラック型エポキシ樹脂にメタクリル酸を反応させた後、無水コハク酸を付加したもの〕
（反応比率 エポキシ基/メタクリル酸/無水コハク酸=1/1/0.3（モル比）酸価72、平均分子量1030）
- ・ペンタエリスリトールトリメタクリレート 250g
- ・ポリプロピレングリコールφ400ジメタクリレート 250g
- ・フェノキシエチルオキシエチルメタクリレート 175g
- ・タルク〔富士タルクKK製 LMB-200〕 50g
- ・ベンゾインインプロピルエーテル 100g
- ・無定形シリカ〔日本アエロジルKK製 Aerosil
φ200〕 25g
- ・フタロシアニングリーン 1g

04

を混合し、3本ロールにより混練りを行ない、液状感光性樹脂組成物 Ex 4 を作製した。前述の方法により評価した結果を表1に示す。

実施例 5

- ・TOHRAP[®] 3600 300g
- ・トリプロピレングリコールジアクリレート 150g
- ・ジペンタエリスリトールペンタアクリレート 150g
- ・5フェノキシ-2ヒドロキシプロピルアクリレート 100g
- ・タルク〔富士タルクKK製 LMB-200〕 210g
- ・ベンジルジメチルチタノール 50g
- ・無定形シリカ〔日本シリカ工業KK製 BB-50A〕 60g
- ・フタロシアニングリーン 1g

を混合し、3本ロールにより混練りを行ない、液状感光性樹脂組成物 Ex 5 を作製した。前述の方法により評価した結果を表1に示す。

実施例 6

- ・TOHRAD[®] 3600 250g

04

- ・トリエチレングリコールジアクリレート 150g
- ・ポリプロピレングリコールφ400ジアクリレート 100g
- ・3フエノキシ2ヒドロキシプロピルアクリレート 100g
- ・ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート 20g
- ・タルク〔富士タルクKK製 LMB-200〕300g
- ・ベンジルジメチルチタール 50g
- ・無定形シリカ〔日本アエロジルKK製 Aerosil φ200〕50g
- ・フタロシアニングリーン 1g

を混合し、3本ロールにより混練りを行ない、液状感光性樹脂組成物Ex 6を作製した。前述の方法により評価した結果を表1に示す。

実施例7

実施例1の3フエノキシ2ヒドロキシプロピルアクリレートの代りに、フエノキシエチルオキシエチルアクリレート140gを用い、他は実施例1と同じ条件で液状感光性樹脂組成物Ex 7を作製した。前述の方法に従い評価した結果

(9)

した。前述の方法に従い評価した結果を表1に示す。

比較例2

実施例1の3フエノキシ2ヒドロキシプロピルアクリレートの代りに、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート140gを用い、他は実施例1と同じ条件で液状感光性樹脂組成物Ref 2を作製した。前述の方法に従い評価した結果を表1に示す。

比較例3～6

- ・TOHRAD[®] 3800をa、
- ・トリエチレングリコールジアクリレート、
- ・ネオペンチルグリコールジアクリレート、
- ・ジペンタエリスリトールジアクリレートを各々b、
- ・3フエノキシ2ヒドロキシプロピルアクリレートをc、
- ・タルク〔富士タルクKK製 LMB-200〕をd、
- ・ベンジルメチルチタールを50g

(9)

を表1に示す。

実施例8

実施例1の3フエノキシ2ヒドロキシプロピルアクリレートの代りに、フエノキシテトラエチレングリコールアクリレート140gを用い、他は実施例1と同じ条件で、液状感光性樹脂組成物Ex 8を作製した。前述の方法に従い評価した結果を表1に示す。

実施例9

実施例1の3フエノキシ2ヒドロキシプロピルアクリレートの代りに、βニルフエノキシエチルアクリレート140gを用い、他は実施例1と同じ条件で、液状感光性樹脂組成物Ex 9を作製した。前述の方法に従い評価した結果を表1に示す。

比較例1

実施例1の3フエノキシ2ヒドロキシプロピルアクリレートの代りに、ヒドロキシエチルアクリレート140gを用い、他は実施例1と同じ条件で、液状感光性樹脂組成物Ref 1を作製

(9)

無定形シリカ〔日本アエロジルKK製 Aerosil φ200〕を60g
フタロシアニングリーン1g

を下記組成にて混合し、3本ロールにより混練りを行ない、液状感光性樹脂組成物Ref 3～6を作製した。前述の方法により評価した結果を表1に示す。

(単位 g)

組成物No	a	b	c	d
Ref. 3	50	100	300	259
Ref. 4	400	56	100	101
Ref. 5	280	150	30	209
Ref. 6	150	59	600	100

(9)

表 1

	組成物	粘 度 (cps)	激過一次露光 エネルギー (mJ/cm ²)	現像性	耐熱性	密着性	耐溶剤性	体積抵抗値 $\Omega \cdot \text{cm}$
実施例 1	Ex 1	10800	140	○	○	○	○	4.2×10^{12}
2	2	7900	140	○	○	○	○	5.5×10^{12}
3	3	5600	190	○	○	○	○	2.6×10^{12}
4	4	15000	530	○	○	○	○	0.9×10^{12}
5	5	25000	150	○	○	○	○	3.3×10^{12}
6	6	65000	160	○	○	○	○	2.9×10^{12}
7	7	9400	140	○	○	○	○	4.3×10^{12}
8	8	11000	140	○	○	○	○	3.9×10^{12}
9	9	15000	150	○	○	○	○	2.6×10^{12}
比較例 1	Ref 1	18000	140	○	○	○	○	1.9×10^9
2	2	9300	140	○	×	×	○	2.9×10^{12}
3	3	5600	145	×	○	×	○	3.5×10^{12}
4	4	23000	150	○	×	×	○	2.5×10^{12}
5	5	11000	140	○	×	×	○	5.1×10^{12}
6	6	9600	140	○	○	○	×	8.5×10^{12}

64

〔 発明の効果 〕

以上説明したように、本発明の液状感光性樹脂組成物は高強度条件下での電気絶縁性に優れ、かつアルカリ現像性の良好なソルダーレジスト等として優れた効果を発揮するものである。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁護士 吉沢敏夫



64

THIS PAGE BLANK (USPTO)